

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130766

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C07D305/06
C08G 65/18

(21)Application number : 09-309431

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.1997

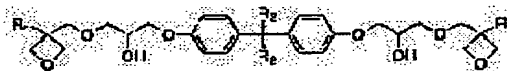
(72)Inventor : SASAKI YUTAKA
KURIYAMA AKIRA

(54) COMPOUND HAVING OXETANYL GROUP, ITS PRODUCTION AND ACTIVE ENERGY RAY CURING TYPE COMPOSITION COMPRISING THE SAME COMPOUND

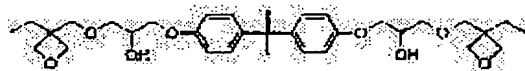
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new compound having oxetanyl group, capable of rapidly curing by irradiation of light in a short time when used in an ultraviolet ray curing type resin and providing a cured product excellent in adhesion and useful in various fields such as coating of wood, metallic coating and printing.

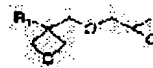
SOLUTION: This compound is represented by formula I (R1 is methyl or ethyl; R2 is H, a halogen or the like), e.g. a compound represented by formula II. The compound represented by formula I is produced by reacting (A) a 3-[(oxiranylmethoxy)methyl]oxetane represented by formula III [e.g. 3-ethyl-3-[(oxiranylmethoxy)methyl]oxetane] with (B) a bisphenol compound represented by formula IV (e.g. bisphenol A) used in an amount of preferably 0.5-1.5 mol based on 1.0 mol component A in the presence of a metallic hydroxide such as potassium hydroxide in the absence of a solvent, preferably at 120-150° C for 1-20 hr as a preferred method for production thereof.



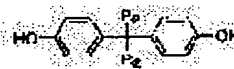
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130766

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 7 D 305/06

C 0 8 G 65/18

識別記号

F I

C 0 7 D 305/06

C 0 8 G 65/18

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-309431

(22) 出願日 平成9年(1997)10月23日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 オキセタニル基を有する化合物およびその製造方法ならびに該化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物

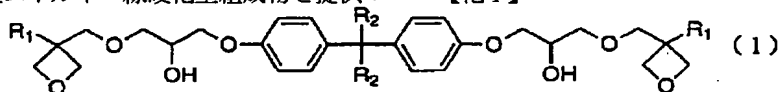
(57) 【要約】

【課題】 開環重合および付加反応等の種々の反応に有用なオキセタニル基を有する化合物、その製造方法および該化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物を提供*

*する。

【解決手段】 下記式(1)で表されるオキセタニル基を有する化合物。

【化1】



(式中、R1はメチル基またはエチル基を示し、R2は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基または

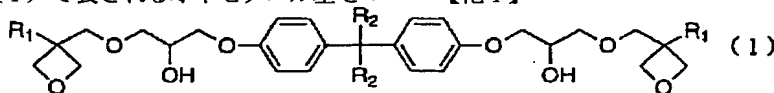
トリハロゲノメチル基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) で表されるオキセタニル基を*

* 有する化合物。

【化 1】

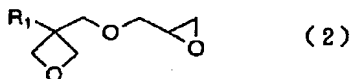


(式中、R₁ はメチル基またはエチル基を示し、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基またはトリハロゲノメチル基を示す)

【請求項 2】 前記式 (1) において R₂ がメチル基である請求項 1 記載のオキセタニル基を有する化合物。

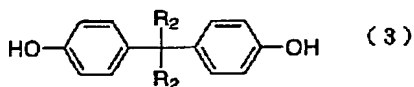
【請求項 3】 アルカリ金属水酸化物の存在下に、下記式 (2) で表される 3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキセタンと下記式 (3) で表されるビスフェノール化合物を反応させることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のオキセタニル基を有する化合物の製造方法。

【化 2】



(式中、R₁ はメチル基またはエチル基を示す)

【化 3】



(式中、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基またはトリハロゲノメチル基を示す)

【請求項 4】 請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のオキセタニル基を有する化合物および活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、開環重合および付加反応等の種々の反応に有用なオキセタニル基を 2 個有する化合物およびその製造方法ならびに該化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物に関するものであり、該オキセタニル基を有する化合物は、例えば、紫外線の照射により硬化する紫外線硬化型組成物などに用いることができる。

【0002】

【従来の技術】 紫外線による樹脂の硬化技術は、その速い硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業性および極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、木材のコーティング、金属塗装および印刷等の種々の分野において、きわめて重要になっている。これらの分野における初期の開発においては、多官能アクリレートおよび不飽和ポリエステル等を対象とした、紫外線開

始ラジカル重合に研究が集中しており、これら多官能アクリレートおよび不飽和ポリエステル等からなる材料が種々使用されてきた。現在においても、これらの研究の大部分は紫外線開始ラジカル重合に向けられているが、光開始イオン重合も多く応用分野でかなり有望であることが認められてきている。光開始イオン重合においては、多種多様なモノマーを用いることが可能であるため、様々な化学的および物理的特性を有する硬化物が得られる可能性があり、その技術は魅力あるものである。これまでの光開始カチオン重合技術の開発は、3 員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ樹脂に集中しており、光硬化型エポキシ樹脂は、接着性、耐熱性および耐薬品性等の諸特性に優れることが知られている。しかしながら、従来の光硬化型エポキシ樹脂には光硬化速度が比較的に遅いという問題があり、このため、速やかな光硬化が必要な紙およびプラスチックのコーティングなどの用途には適応が困難な場合が見受けられた。従って、エポキシ樹脂の特性を生かしながら、硬化速度を向上させることが熱望されてきた。一方、4 員環環状エーテルであるオキセタン環を重合性基として一分子中に複数個有する多官能オキセタンモノマーは対応する多官能エポキシドと同等、或いはそれ以上の光硬化性を有することが報告されており (ジャーナル オブ マクロモレキュラーサイエンス、A 29 巻、10 号、915 頁、1992 年; 同 A 30 巻、2 & 3 号、173 頁、1993 年; 同 A 30 巻、2 & 3 号、189 頁、1993 年)、また、多官能オキセタンモノマーを主成分とする光硬化型組成物が提案されている (特開平 6-16804 号公報)。この多官能オキセタンモノマーを用いた紫外線硬化型樹脂の場合、紫外線照射における硬化速度はエポキシ樹脂と比較して非常に速い。しかしながら、光硬化型樹脂において、硬化速度が速いことは重要な課題であるが、同時に、硬化物の物性も優れていることが要求され、これまでに報告されているオキセタン化合物を用いた光硬化型樹脂においては、エポキシ樹脂を主剤とするものと比較して、硬化後の塗膜の諸特性が劣り、このため、オキセタニル基を重合性基とする光硬化型樹脂は速やかな光硬化を有しているが、密着性や伸び等の特性が必要な用途には応用する事が困難であった。本発明者らは、上記の密着性を改善できる化合物として単官能オキセタン化合物を提案しているが (特願平 9-22053 号)、この化合物を用いた光硬化型組成物において、硬化物の架橋密度が低下するため硬化性が多少低下することがあり、速硬化が必要な用途に対しては適

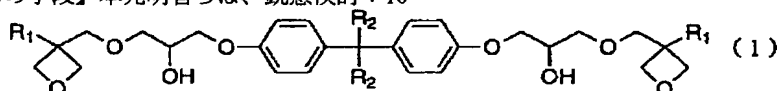
応できない場合があることがわかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紫外線硬化型樹脂に用いた場合、短時間の光照射により速やかな硬化性を有し、かつ密着性に優れた硬化物を与える、オキシタニル基を有する化合物、その製造方法および該化合物を含有する活性エネルギー線硬化型組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討*10

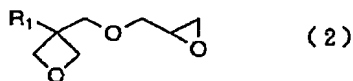


【0006】(式中、R₁ はメチル基またはエチル基を示し、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基またはトリハロゲンメチル基を示す)

【0007】また、本発明における第3発明は、アルカリ金属水酸化物の存在下に、下記式(2)で表される3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタンと下記式(3)で表されるビスフェノール化合物を反応させることを特徴とする前記オキシタニル基を有する化合物の製造方法である。

【0008】

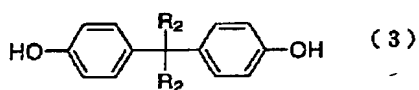
【化5】



【0009】(式中、R₁ はメチル基またはエチル基を示す)

【0010】

【化6】



【0011】(式中、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基またはトリハロゲンメチル基を示す)

【0012】さらにまた、本発明における第4発明は、前記オキシタニル基を有する化合物および活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

1) オキシタニル基を有する化合物

本発明におけるオキシタニル基を有する化合物は、前記式(1)で表される化合物であり、式(1)において、R₁ はメチル基またはエチル基を示し、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基またはトリハ

*した結果、一分子中に2個のオキシタニル基を有する特定構造の化合物が前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明における第1発明は、下記式(1)で表されるオキシタニル基を有する化合物であり、第2発明は該化合物の一種であって、ビスフェノール骨格における置換基R² が特定された化合物である。

【0005】

【化4】

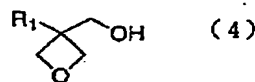
ロゲンメチル基を示すが、これらの中でも、R₂ がメチル基である化合物が、原料入手が容易であること、また、化合物を硬化させた際に適度な柔軟性と剛直性を有するため好ましい。

【0014】2) 前記オキシタニル基を有する化合物の製造方法

前記オキシタニル基を有する化合物は、種々の製造方法により得ることが出来るが、金属水酸化物存在下に、前記式(2)で表される3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタンと前記式(3)で表されるビスフェノール化合物を反応させる方法が好ましい。前記3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタンは、例えば、第4級アンモニウム塩等の相間移動触媒の存在下に、下記式(4)で表される3-ヒドロキシメチルオキシタンと下記式(5)で表されるエピクロロヒドリンを反応させて製造することができる。

【0015】

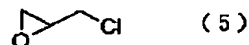
【化7】



【0016】(式中、R₁ はメチル基またはエチル基を示す)

【0017】

【化8】



【0018】前記3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタンとビスフェノール化合物の反応は、通常の有機合成の分野で行われる付加反応の条件が適用され、反応における3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタンとビスフェノール化合物の使用割合は、3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキシタン 1.0モルに対してビスフェノール化合物が0.5~1.5モルであることが好適である。また、アルカリ金

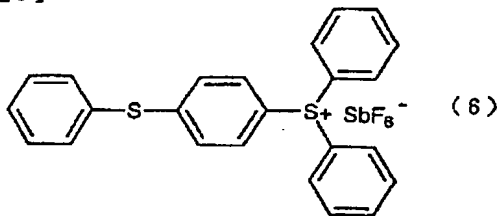
属水酸化物存在下において反応させることが好ましく、それ以外の反応条件については特に限定されるものではなく、これまでに知られているアルカリ金属水酸化物存在下でのエポキシ化合物へのフェノール性水酸基を有する化合物の付加反応と同様な条件が適応される。前記アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられ、アルカリ金属水酸化物の使用量は、ビスフェノール化合物1モルに対して0.01~0.3モルが好適である。該付加反応は有機溶媒の存在下でも無溶媒でも行うことができるが、反応速度が早いことから、無溶媒で行うことが好ましい。有機溶媒を用いる場合は、反応温度を維持できる物であれば特に限定されないが、トルエンおよびキシレンが好ましい。さらに、好ましい反応における好適な反応温度は100~200℃の範囲であり、特に好ましくは120~150℃である。反応時間は、反応温度に応じて適時選択すればよいが、1~20時間の範囲が好適である。

【0019】反応終了後は、有機化合物の反応で一般的に用いられている抽出、分液および濃縮などの処理を行い、さらに蒸留およびクロマトグラフィーなどによって、目的物を分離し精製することができる。

【0020】3) 活性エネルギー線硬化型組成物
本発明におけるオキシタニル基を有する化合物は、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物（以下、カチオン性光重合開始剤という）を配合することにより、活性エネルギー線硬化型組成物として各種用途に好ましく使用することが出来る。前記活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物として、公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることが出来るが、これらの中でも、ジアリールヨードニウム塩および下記式(6)で表されるトリアリールスルフォニウム塩等のオニウム塩が好ましい。

【0021】

【化9】

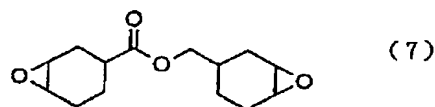


【0022】前記カチオン性光重合開始剤の配合量は、前記オキシタニル基を有する化合物100重量部に対して0.1~10重量部使用することが好ましく、特に好ましくは0.5~5重量部である。オキシタニル基を有する化合物とカチオン性光重合開始剤の配合は常法に従い混合すれば良い。また、本発明における活性エネルギー線硬化型組成物には、上記の必須成分のほか、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮

断剤などを配合することが出来る。さらに、前記活性エネルギー線硬化型組成物には、光照射での硬化性を向上させるため、下記式(7)で表される脂環式エポキシ化合物および下記式(8)で表されるオキシタン化合物などを配合することが好ましく、これらの化合物の使用量は、オキシタニル基を有する化合物100重量部に対し、1~95重量部であることが好ましく、特に好ましくは5~90重量部である。

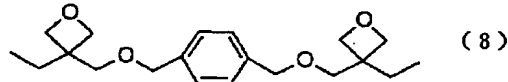
【0023】

【化10】



【0024】

【化11】



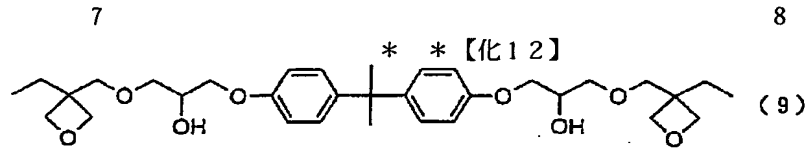
【0025】本発明における活性エネルギー線硬化型組成物は、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより容易に硬化する。これらの光源としては多様なものが使用でき、例えば、紫外線として水銀アークランプ、キセノンアークランプおよび太陽からの照射光などが使用できる。この場合、基材に対する照射強度は、0.01 W/cm² 以上であることが好ましく、1~20秒以内に組成物の硬化を連続的に行うことが好ましい。前記活性エネルギー線硬化型組成物は、金属、ゴム、プラスチック、フィルム、紙、木およびセラミック等の基材に使用することができ、用途として、例えば、プラスチック用塗料、金属用塗料、紙用塗料、艶ニス、保護、装飾および絶縁用コーティング、光ファイバー用塗料、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ラミネートおよび印刷プレート等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

(実施例1) ガラス製フラスコに3-エチル-3-[(オキシタニルメトキシ)メチル]オキシタンを172.2g(1.0モル)、ビスフェノール-Aを114.2g(0.5モル)および水酸化カリウム3.3g(0.05モル)を入れ、マグネティックスターラーにより攪拌させながら、130℃で3時間反応させた。反応終了後、トルエン300mlおよび水500mlを添加して、分液ロートにより有機層を分離させ、2回水洗を行った後、トルエンを留去し、化合物1をほぼ定量的に得た。図1に示す¹H-NMRより、化合物1は下記式(9)に示す構造であることを確認した。

【0027】



【0028】（実施例2）有機溶媒としてトルエンを300ml添加し、反応時間を8時間とした以外、実施例1と同様に反応を行い、実施例1と同様に化合物1を得た。

【0029】（実施例3～8および比較例1～3）実施例1で合成した化合物1、前記式（7）で表される化合物2（二官能エポキシ化合物）、前記式（8）で表される化合物3（二官能オキセタン化合物）および光開始剤（UVI-6990：ユニオンカーバイド社製）を後記表1に示す割合で配合し、下記条件で硬化性および密着性の評価を行い、その結果を表1にまとめた。また、化合物1を使用しない比較例の配合およびその試験結果を表1に示す。

【0030】（硬化性および密着性試験）

※

※・紫外線照射条件：フュージョン社製紫外線照射ランプ（Hバルブ）にて紫外線照射を行い組成物を硬化させた。

・硬化性評価条件：バーコーターを用いて、アルミニウム板上に前記組成物を10ミクロンの膜厚で塗布し、指触にて硬化を判定し、硬化時間（秒）により評価を行った。

・密着性評価条件：バーコーターを用いて、アルミニウム板上に前記組成物を10ミクロンの膜厚で塗布し、積算光量500ml/cm²で硬化させた後、碁盤目試験により評価した。なお、表1における数値は100個の碁盤目中に残存している数を示す。

【0031】

【表1】

	配 合 (重量部)				物 性	
	化合物1	化合物2	化合物3	光開始剤	硬化性	密着性
実施例3	97			3	<1 sec.	100/100
4	20	77		3	3 sec.	100/100
5	30	67		3	<1 sec.	100/100
6	40	57		3	<1 sec.	100/100
7	57		40	3	<1 sec.	100/100
8	30	57	10	3	<1 sec.	100/100
比較例1		97		3	5 sec.	100/100
2		67	30	3	4 sec.	70/100
3		57	40	3	2 sec.	30/100

【0032】

【発明の効果】本発明におけるオキセタニル基を有する化合物は、短時間の光照射により速やかな硬化し、かつ得られた硬化物が密着性に優れているので、木材のコーティング、金属塗装および印刷などの分野に有用であり、また、本発明における製造方法によれば、工業的に優れた方法で前記化合物を製造することができる。さら

に、本発明におけるオキセタニル基を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物は、硬化性と密着性に優れた塗膜を形成するため、工業的に各種用途に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は実施例1で製造した化合物1の¹H-NMRである。

(6)

特開平11-130766

【図1】

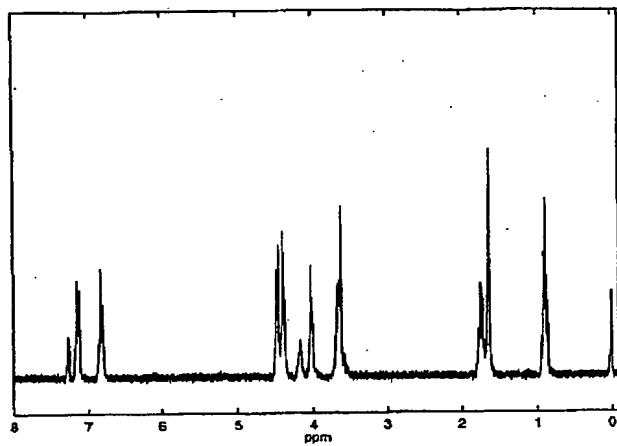


図1: 化合物1の¹H-NMR測定結果